

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-283160

(43)Date of publication of application : 09.12.1987

(51)Int.Cl.

C09C 1/62

C09D 5/03

(21)Application number : 62-118864

(71)Applicant : TOYO ALUM KK

(22)Date of filing : 18.05.1987

(72)Inventor : NIIZAKI TORU
KANAMARU TETSUO

(54) METALLIC PIGMENT FOR ELECTROSTATIC COATING AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: The titled pigment having aggregation stability and adhesivity to coating film, obtained by depositing a compound consisting of fatty acid, etc., on a coating film of n-(trimethoxysilylpropyl)ethylenediamine polymer formed on the surface of metallic particles in the presence of a grinding auxiliary.

CONSTITUTION: (C) 0.5W5.0wt% (based on the component A) at least one compound (e.g. 8W18C compound) consisting of fatty acid, aliphatic amine and aliphatic acid amide) is deposited on coating film of n-(trimethoxysilylpropyl) ethylenediamine polymer formed on (A) metallic particles (e.g. metallic aluminum, etc.) coated with (B) ≤ 1 wt% (based on the component A) grinding auxiliary to give the aimed pigment suitable as metallic coating compound for topcoating of automobile, having stable electrical insulating properties.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-283160

⑬ Int.Cl.⁴

C 09 C 1/62
C 09 D 5/03

識別記号

PBM
PNB

庁内整理番号

7102-4J
6845-4J

⑭ 公開 昭和62年(1987)12月9日

審査請求 有 発明の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 静電塗装用金属顔料及びその製造方法

⑯ 特 願 昭62-118864

⑰ 出 願 昭55(1980)5月14日

⑱ 特 願 昭55-63576の分割

⑲ 発 明 者 新 居 崎 徹 大阪市東住吉区湯里町2丁目110番地の1

⑲ 発 明 者 金 丸 哲 郎 柏原市法善寺4丁目10番43号

⑳ 出 願 人 東洋アルミニウム株式 大阪市東区南久太郎町4丁目25番地の1
会社

㉑ 代 理 人 弁理士 川口 義雄

明 細 書

1. 発明の名称

静電塗装用金属顔料及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 粉砕助剤の付着量が金属粒子の重量に対して1重量%以下である金属粒子の表面に形成されたn-(トリメトキシシリルプロピル)エチレンジアミン重合体の皮膜の上に脂肪酸、脂肪族アミン及び脂肪酸アミドの群から選ばれた少なくとも1種の化合物が金属粒子の重量に対して0.5~5.0重量%付着している静電塗装用金属顔料。

(2) 前記金属粒子が金属アルミニウムからなる特許請求の範囲第1項に記載の顔料。

(3) 脂肪酸、脂肪族アミン及び脂肪酸アミドが炭素数8~18の飽和もしくは不飽和の脂肪酸、そのアミンまたはアミド誘導体である特許請求の範囲第1項に記載の顔料。

(4) 粉砕助剤の存在下で粉砕された金属粒子を該粉砕助剤の付着量が金属粒子の重量に対して1重量%以下になるまで炭化水素系溶剤で洗浄後、該金属粒子を40~120℃に加熱された炭化水素系溶剤中に分散させ、分散液に攪拌しながらn-(トリメトキシシリルプロピル)エチレンジアミンを添加、反応させて金属粒子表面にn-(トリメトキシシリルプロピル)エチレンジアミン重合体の皮膜を形成し、余剰の炭化水素系溶剤を除去後金属粒子の重量に対して0.5~5.0重量%の脂肪酸、脂肪族アミン及び脂肪酸アミドの群から選ばれた少なくとも1種の化合物を添加、混合することからなる静電塗装用金属顔料の製造方法。

(5) 前記金属粒子が金属アルミニウムからなる特許請求の範囲第4項に記載の方法。

(6) 脂肪酸、脂肪族アミン及び脂肪酸アミドが炭素数8~18の飽和もしくは不飽和の脂肪酸、そ

特開昭62-283160(2)

のアミンまたはアミド誘導体である特許請求の範囲第4項に記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は静電塗装用金属顔料及びその製造方法に関する。

(従来の技術)

従来、静電塗装に用いられる塗料に金属顔料の如き導電性顔料が含まれている場合には、高電圧の印加により塗料ホース内で個々の顔料粒子が連結して所謂ブリッチ現象を起し、塗装不能になるという問題が生じていた。この対策として、塗装装置全体を絶縁する、塗料へ導電性付与剤を添加する、極性溶剤を添加して塗料の抵抗を低減させる等の提案がなされているが、これらは設備上及び作業者に対する安全上で問題があり、更には塗膜の性能上でも満足しうるものではなかった。別

(発明が解決しようとする問題点)

本発明の目的はこれらの問題を解決し、高い電気絶縁性を有する静電塗装用金属顔料とその製造方法を提供することにある。

本発明の他の目的は凝集安定性に優れた金属顔料とその製造方法を提供することにある。

本発明の更なる目的は金属顔料特有の色調を有する静電塗装用金属顔料とその製造方法を提供することにある。

本発明の更なる目的は従来よりも短時間で金属粒子表面に安定した電気絶縁性を有する皮膜を形成しうる改良された静電塗装用金属顔料の製造方法を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明では、粉砕助剤の付着量が金属粒子の重量に対して1重量%以下である金属粒子の表面に形成された α -（トリメトキシシリルプロピル）

の対策として金属顔料自体を電気絶縁性皮膜で被覆して静電塗装に使用することも既に提案されており、例えば特公昭43-5803号公報、米国特許第3,389,116号明細書等に掲載されている。しかしながら、前者による方法は特殊な化学薬品での処理を要するために処理が繁雑であることに加えて、得られた顔料も色相が黒く塗料用として実用に耐えるものでなく、又後者による方法は処理に長時間を要し、処理後の金属顔料も色相的には塗料用として使用できるものの塗面にいわゆるブツを発生せしめる凝集粒子が多く、特に自動車塗料等の品質上の要求の厳しい塗料には適さない。それにもかかわらず、これらの顔料を含む塗料を静電塗装に適用しなければならない場合には塗料中への金属顔料の配合量を減らして、金属顔料特有の色調を犠牲にして使用せざるを得ないのが実状であった。

エチレンジアミン重合体の皮膜の上に耐防腐、耐防族アミン及び脂肪族アミドの群から選ばれた少なくとも1種の化合物を金属粒子の重量に対して0.5~5.0重量%付着させた静電塗装用金属顔料及びその製造方法を提供することにより、上記目的を達成した。

本発明において金属粒子とは、一般に塗料用、印刷インキ用等に現在広く用いられている湿式法或いは乾式法によって得られるフレーク状の金属粒子を意味する。この金属粒子としてはアルミニウム、ゴールドブロンズ、金、鉄、ステンレスチール、ニッケル、銅、クロム、鉛及びビスマス等の金属或いはこれら金属の合金のフレーク状のものが例示される。フレークはリーフィング型又はノンリーフィング型のいずれであってもよい。

本発明で使用される金属粒子の表面には、金属粒子の製造工程で使用された粉砕助剤、通常ステ

特開昭62-283160(3)

アリン酸、オレイン酸等の飽和もしくは不飽和脂肪酸が付着しているが、その付着量が金属粒子に対して1重量%を越えると金属粒子表面へのn-(トリメトキシシリルプロピル)エチレンジアミンの付着高分子化が阻害され、電気絶縁性皮膜がうまく形成されないため、この粉砕助剤の付着量が金属粒子に対して1重量%以下になるように、好ましくは0.5重量%以下になるように金属粒子を炭化水素系溶剤例えばミネラルスピリットで洗滌する。

このようにして洗滌された金属粒子を、40～120℃に加温された炭化水素系溶剤例えばミネラルスピリット中に分散してスラリー状にし、この分散液に攪拌しながらn-(トリメトキシシリルプロピル)エチレンジアミンを添加し、反応させる。上記炭化水素系溶剤を40～120℃に加温することによって金属粒子表面でのn-(トリメトキ

シシリルプロピル)エチレンジアミンの付着高分子化が促進される。反応媒液としての炭化水素系溶剤を加温しない場合には電気絶縁性皮膜を形成するために長時間(9～12時間)反応させなければならないが、炭化水素系溶剤を40～120℃に加温することにより3～5時間の反応時間で電気絶縁性皮膜が形成され得、加えてこの加温によって所望の電気絶縁性を安定的に有する金属顔料が得られることが判明した。反応媒液の温度(反応温度)が40℃未満では十分な電気絶縁性を有する金属顔料が得られないことに加えて、皮膜形成時に凝集しやすくなるため設案安定性の点でも劣り、一方120℃を超えると反応は現実に進むが反応媒液の蒸発が激しくなり、その取扱い或いは作業上の安全性の点及び経済上の点からも明らかな有意性は認められなかった。好ましい加温の温度範囲は60～90℃である。

い。

本発明の金属顔料では、n-(トリメトキシシリルプロピル)エチレンジアミン重合体の電気絶縁性皮膜を有する金属粒子の表面に金属粒子の重量に対して0.5～5重量%の脂肪酸、脂肪族アミン及び脂肪族アミドの群から選ばれた少なくとも1種の化合物が付着されている。

設案安定化剤として作用する前記化合物を電気絶縁性皮膜を有する金属粒子に添加、混合することにより金属粒子の表面に前記化合物が付着した状態にある本発明の金属顔料は、金属顔料の経時安定性例えばブツ発生、塗面の色置変化の原因となる顔料粒子相互の設案安定性が向上しているため自動車塗装用メタリック塗料にも適用しうる粒度(44ミクロンスクリーン通過率99.9%以上)を有し得る。加えて、本発明の金属顔料は前記化合物が表面に付着しているため塗膜密着性の点で

本発明において電気絶縁性皮膜の形成に用いられるn-(トリメトキシシリルプロピル)エチレンジアミンは $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ なる化学式で示される化合物であって、常温では液体であり、水又は空気中の湿気で重合する性質を有する。例えば、米国ダウコーニング社からダウコーニングZ-6020シラン、東レ・シリコン社からトーレシリコンSH 6020として市販されているものを使用し得る。このn-(トリメトキシシリルプロピル)エチレンジアミンの添加量は通常金属粒子の重量に対して約1～5重量%である。この量が約1重量%に達しないときには満足すべき電気絶縁性を有する金属顔料が得られず、一方約5重量%を越えるときは所望の電気絶縁性を有する金属顔料は得られるが、皮膜形成時に凝集しやすくなるため設案安定性の点で劣り、コストも高くなるので好ましくな

特開昭62-283160(4)

も優れている。なお前記化合物の添加量が0.5重量%に達しないときは上記効果が認められず、一方5重量%を超えると逆に被塗装物に対する密着性等の塗膜性能が損われるようになる。

本発明で好ましく使用される脂肪酸、脂肪族アミン又は脂肪族酸アミドは炭素数8~18の飽和又は不飽和の脂肪酸、それらのアミン又はアミド誘導体であり、脂肪酸としてはオレイン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、ラウリン酸、カプリン酸、カプリル酸、カプロン酸、リノール酸、リノレン酸等が例示され得る。

本発明の静電塗装用金属顔料は安定した電気絶縁性を有する皮膜を有しているので通常の静電塗装用金属顔料としては勿論のこと、凝集安定性も優れているので自動車用上塗りメタリック塗装の如き金属顔料特有の色調を必要とする顔料としても広範に使用できる。

こうして得られた各試料400gを70℃に加温したミネラルスピリット2,400cc中に分散させ、この分散液を攪拌しながらn-(トリメトキシシリルプロピル)エチレンジアミン(東レ・シリコン樹脂製トーレシリコンSH6020)16gを滴下し、滴下後攪拌を続けながら3時間反応させた。反応終了後の分散液から余分のミネラルスピリットを除去した後、アルミニウム分に対して1重量%のオレイン酸を加え、不揮発分60%のアルミニウムフレーク顔料を得た。

こうして得られた金属顔料を塗料100部に対して7部の割合で混合した塗料の耐電圧(絶縁破壊電圧)を次のようにして測定した。なお、試験塗料は熱硬化型アクリル樹脂アクリリック47-712(日本ライヒホールド樹脂)とスーパーベッカミンJ-820(日本ライヒホールド樹脂)の混合(480対100)ワニスにn-ブタノールを加え、塗料抵抗

(実施例)

次に実施例によって本発明を具体的に説明する。実施例ではアルミニウムフレーク顔料について記載するが、本発明は勿論アルミニウムフレーク顔料のみに限定されるものではない。

実施例 1

ノン・リーフィング型アルミニウムペースト(東洋アルミ樹脂製ノン・リーフィング型アルミニウムペースト・1700Nのケーキ)約2000gを新しいミネラルスピリットで繰返し洗滌して、オレイン酸付着量がアルミニウム分に対して0.3重量%のアルミニウム分80重量%のアルミニウムペースト(ケーキ)を得た。このペーストをアルミニウム分400gづつに分割し、これらの各試料にオレイン酸を添加して第1表に示すオレイン酸付着量(JISK-5910-5.7に準拠して測定)の試料を作成した。

0.5 MΩ(塗料抵抗計ランズバーグ樹脂製234型で測定)、粘度1分20秒(20℃)に調整したものを使用した。

各塗料を直径1cm、長さ15cmのガラス管内に導入し、一方の電極に高電圧発生装置から-60KVの電圧を印加し、他方を接地し、-60KVの高電圧を印加しても塗料中に電流が流れず極めて優れた耐電圧性を示したものを○、印加電圧を-30KV以下に低下させなければ塗料内に電流が流れてしまうものを△、印加電圧を-10KV以下に低下させなければ塗料内に電流が流れてしまうものを×と判定した。

各塗料の試験結果は第1表に示す通りである。

第 1 表

試料番号	オレイン酸付着量*	耐電圧
1	0.3 重量%	○
2	0.6 "	○
3	1.1 "	△
4	1.8 "	×
5	2.3 "	×

高分子化 α -（トリメトキシシリプロピル）エチレンジアミンの電気絶縁性皮膜を有するアルミニウムフレーク顔料を塗料 100部に対して20部混合した塗料を用い、ターボグループ型ミニベル静電塗装機（日本ランスバーク製）で実地塗装テストを行ったところ、印加電圧-110 K Vの高電圧下でも電気絶縁性皮膜が少しも破壊されることなく塗装しうることが確認された。

顔料を得た。

上記して得られた金属顔料を比較試料とし、比較試料に各種化合物を添加し、添加剤の効果を試験した。

耐電圧試験は実施例1と同様にして行った。

凝集安定性を次のようにして測定した。50℃の雰囲気中に2週間静置した試料にスクリーン通過率試験（JISK5910-5.9による）を行ない、44 μ 通過率 99.99%以上のものを○、99.98~99.9%のものを△、又99.8%以下のものを×と判定した。

塗膜密着性の試験はJIS-5400に準じて行ない、1mm間隔のます目の剥離の個数を数えた。剥離が全くないものは100/100、8個剥離のあるものは92/100、等として表示した。

各試験結果は第2表に示す通りである。

一方、電気絶縁性皮膜を有さないアルミニウムフレークについて同様にして前記耐電圧試験を行ったところ、-10 K V以下の印加電圧で塗料内に電流が流れてしまい、実地塗装テストでも電源回路が自動的に遮断され全く塗装できなかった。

実施例2及び比較例

ミネラルスピリットで洗滌して粉碎助剤の付着量を0.6重量%に調整したノン・リーフィング型アルミニウムペースト（東洋アルミ製ノン・リーフィング型アルミニウムペースト1830YL）2.5gを75℃に加温したミネラルスピリット15g中に分散させ、その分散液を攪拌しながら α -（トリメトキシシリプロピル）エチレンジアミン（東レ・シリコン製トーレシリコンSH6020）100gを滴下し、滴下後攪拌を続けながら3時間反応させた。反応終了後の分散液から余分のミネラルスピリットを除去してアルミニウムフレーク

第 2 表

試料番号	添加剤	量	耐電圧	凝集安定性	塗膜密着性
1	ステアリン酸	0.3重量%	○	△	100/100
2	"	1.8	○	○	100/100
3	オレイン酸	0.3	○	×	100/100
4	"	0.8	○	△	100/100
5	"	1.5	○	○	100/100
6	"	2.1	○	○	95/100
7	"	2.5	○	○	90/100
8	カプロン酸	0.5	○	△	100/100
9	"	1.5	○	○	100/100
10	"	2.1	○	○	98/100
11	ステアリンアミン	0.8	○	△	100/100
12	"	1.3	○	○	100/100
13	"	2.3	○	○	80/100
14	ラウリンアミン	0.3	○	×	100/100
15	"	0.9	○	△	100/100
16	"	1.7	○	○	100/100
17	"	2.3	○	○	92/100
18	ジラウリンアミン	0.5	○	△	100/100
19	"	0.9	○	△	100/100
20	"	1.6	○	○	100/100
21	"	2.4	○	○	94/100
22	"	3.0	○	○	89/100
23	オレイン酸アミド	0.5	○	△	100/100
24	"	1.3	○	○	100/100
25	"	2.2	○	○	95/100
比較例			○	×	100/100

特開昭62-283160(6)

(発明の効果)

本発明によれば、金属粒子表面の粉碎助剤の付着量を1重量%以下とすることによって金属粒子表面へのn-(トリメトキシシリルプロピル)エチレンジアミンの付着高分子化が現実になされ、安定した電気絶縁性を有する皮膜が形成され得る。

また本発明によれば、前記電気絶縁性皮膜を形成した金属粒子の表面に脂肪族又はこれらのアミン又はアミド誘導体の少なくとも1種が金属粒子の重量に対して0.5~5重量%付着されているため、本発明の金属顔料は、自動車上塗り用メタリック顔料にも適用しうる粒度の金属顔料を生成しうる優れた湿薬安定性と塗膜密着性を有している。

更に本発明によれば、金属粒子表面上へのn-(トリメトキシシリルプロピル)エチレンジアミンの高分子皮膜形成反応を40~120℃で行うことにより、その反応時間を常温での必要反応時間の

1/2以下に短縮しうると同時に、所望の電気絶縁性を有する金属顔料を確実に製造し得る。

出版人 東京アルミニウム株式会社
代理人 弁護士 川口 義雄